

*** МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»

Лекции по дисциплине

“ХИМИЯ”



Лектор:
Старший преподаватель

Землянская Наталья Викторовна

Гродно, 2021

ЛЕКЦИЯ № 2

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Предмет физической химии – химические процессы и сопровождающие их физические явления, различные виды энергии, которые сопровождают изменение состояния веществ.

Разделы физической химии:

1. Термодинамика
2. Фазы переменного состава (растворы, расплавы)
3. Химическое равновесие
4. Химическая кинетика (скорость химической реакции)
5. Теория катализа
6. Электрохимия

Раздел химии, изучающий энергетику и направление химических реакций, называется **термодинамикой** (ТД).

Приоритет в открытии и разработке ТД принадлежит нем. врачу Майеру и англ. уч. Джоулю, которые показали, что **теплота и работа** могут взаимно превращаться друг в друга и являются 2-мя различными способами передачи энергии

Роберт
Майер



Джеймс
Джоуль



ТД – это наука, изучающая связь между тепловой энергией (**Q**) и другими видами энергии (например, работой).

Химическая ТД изучает энергетические процессы химических реакций.

Важно при этом знать, что ТД изучает:

1. Термодинамические характеристики систем.
2. Возможность и направление самопроизвольных процессов.
3. ТД не рассматривает динамику процесса во времени, она изучает конечный результат, которым в классической ТД является равновесие со средой.

Равновесие характеризуется **неизменностью параметров во времени**.

Основные понятия ТД

Энергия системы – общая количественная мера движения материи.

Система – любой объект природы, отделенный от других объектов границей раздела.

!Что не является системой – является внешней средой

КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ

(по отношению к окружающей среде)

Изолированные

не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией

Закрытые

обмениваются с окружающей средой **энергией**

Открытые

обмениваются с окружающей средой **веществом и энергией**

КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ

(по строению)

Гомогенные (однородные)

нет границы раздела фаз

Гетерогенные (неоднородные)

имеют границы раздела фаз

Основные понятия ТД

ТД процессы
(по конечному
результату)

Разомкнутые

Циклические

ТД процессы
(по механизму)

Самопроизвольные

Вынужденные

ТД процессы
(по характеру
взаимодействия с
окружающей средой)

Обратимые

нет изменений в окружающей среде

Необратимые

изменяют окружающую среду

ТД процессы
(по условиям
проведения)

Изотермические

$\Delta t = 0$

Изобарные

$\Delta P = 0$

Изохорные

$\Delta V = 0$

Адиабатические

$\Delta Q = 0$

(без обмена энергией)

ТД ПАРАМЕТРЫ

ТД параметры – характеризуют состояние системы.

Состояние системы

– совокупность физических и химических свойств, характеризующих систему.

Термодинамические (ТД) параметры:

T – температура;
P – давление;
V – объём;
C – состав (концентрация).

Термодинамический (ТД) процесс – всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного параметра.

Интенсивные П.: величина не зависит от количества вещества
(*T, P, C_M*)

Экстенсивные П.: величина зависит от количества вещества
(*m, V*)

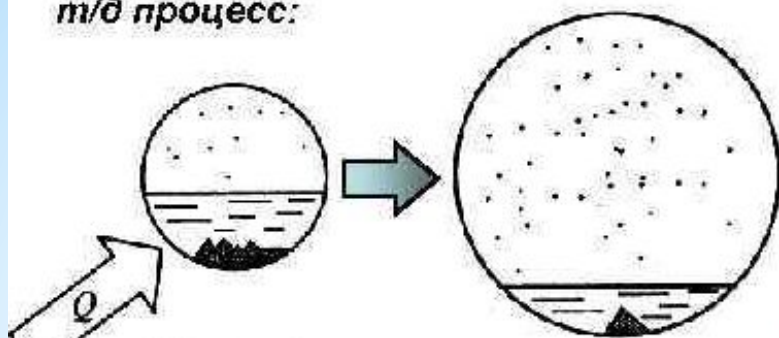
ТД параметры системы связаны между собой функциями

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

P – давление газа,
V – объём,
m – масса газа,
M – молярная масса,
T – температура (K),
R – универсальная газовая постоянная

Те из функций, которые не зависят от данного состояния называются функциями состояния **ТС**. Они однозначно характеризуют состояние системы.

т/д процесс:



(P_1, V_1, T_1)

начальное
состояние (1)

(P_2, V_2, T_2)

конечное
состояние (2)

Состояние системы -
набор параметров (P, V, T)

Процесс - изменение
состояния системы

изохорный ($V = \text{const}$)
изобарный ($P = \text{const}$)
изотермический ($T = \text{const}$)
адиабатный ($Q = \text{const}$)

Функции состояния
системы:

внутренняя
энергия
 U

энтальпия
 H

энтропия
 S

энергия
Гиббса
 G

Т/Д функции, значения которых зависят только от начального и конечного состояний системы и не зависят от пути процесса.

Стандартное состояние

при $P = 101325$ Па и любой T

Стандартные условия

при $P = 101325$ Па, $T = 298$ К, $V = 22,4$ л

В любом процессе соблюдается **ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ** – первое начало термодинамики.

Напомним, что энергия – это способность совершать работу.

Работа (A) – это энергия, передающаяся за счет упорядоченного движения элементов системы и окружающей среды.

Теплота (Q) – это энергия, передаваемая за счет хаотичного движения элементов системы.

Внутренняя энергия (U) – это суммарная кинетическая энергия движения молекул тела и потенциальная энергия их взаимодействия энергия. В изолированной системе $(U) = \text{const}$ и не зависит относительно внешнего объекта.

$$Q = \Delta U + A$$

Количество теплоты Q, полученное системой, расходуется на изменение **внутренней энергий ΔU** и совершение **работы A** против внешних сил.

! Следует отметить, что ни **Q**, ни **A** не являются ТД функциями состояния системы, т.к. зависят от ТД параметров системы, а также от начального и конечного состояния.

Химические процессы, как правило, протекают при постоянном давлении ($P = \text{const}$, **изобарный процесс**).

Для **изобарного процесса** работа против внешних сил равна произведению давления на изменение объема системы:

$$A = P \cdot \Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + A$$

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Сумму

$$U + pV = H$$

называют **энтальпией**.

Энтальпия (H) является термодинамической функцией. Её рассматривают, как теплосодержание ТД системы.

Для **изобарного процесса** тепловой эффект реакции есть изменение **энтальпии**:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Для изохорного процесса, изменения объёма не происходит, работа расширения равна нулю, поэтому:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Тепловой эффект при изохорном процессе – есть изменение внутренней энергии системы.

Поскольку большинство реакций происходит при постоянном давлении (изобарный процесс), то энергетический эффект реакции оценивают изменением энтальпии системы.

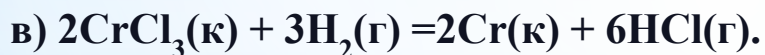
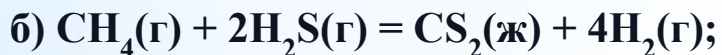
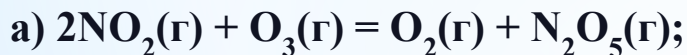
Связь между изобарным и изохорным тепловыми эффектами:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \text{или} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

(следует из уравнения Менделеева-Клапейрона $P\Delta V = \Delta nRT$)

Δn – изменение числа моль газообразных веществ в результате протекания реакции (процесса); $R = 8,314$ Дж/(моль · К).

Пример: Определить Δn в реакциях:



Решение.

а) $\Delta n = (1 + 1) - (2 + 1) = -1;$

б) $\Delta n = 4 - (1 + 2) = 1;$

в) $\Delta n = 6 - 3 = 3.$

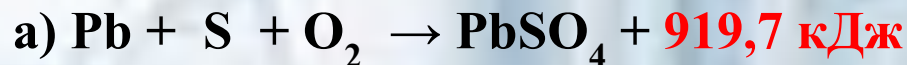
При расчёте Δn число моль жидких и твёрдых веществ не учитывают!

Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально (калориметрическим методом), так и с помощью термодимических расчетов.

В основе термодимических расчетов лежит **ЗАКОН ГЕССА**, (сформулированный в 1840г академиком Петербургской академии наук, врачом по образованию):

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ НЕ ЗАВИСИТ ОТ ПУТИ, ПО КОТОРОМУ ПРОХОДИТ ПРОЦЕСС, А ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ТОЛЬКО НАЧАЛЬНЫМ И КОНЕЧНЫМ СОСТОЯНИЕМ СИСТЕМЫ.

Например:



$$Q (\text{а}) = Q (\text{б}) + Q (\text{в})$$

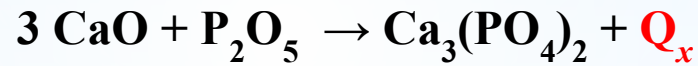
Из закона Гесса вытекает ряд следствий, которые важны для термохимических расчетов:

ПЕРВОЕ СЛЕДСТВИЕ:

Тепловой эффект реакции (энтальпия хим. реакции) равен сумме теплот образования ($\Delta H^0_{обр. 298}$) продуктов реакций за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ с учетом их стехиометрических количеств.

$$\Delta H = \sum \Delta H^0_{обр. 298(прод. р-ции)} - \sum \Delta H^0_{обр. 298(исх. в-в)}$$

Например:



$$Q_x = Q_{обр} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - (Q_{обр} 3 \text{CaO} + Q_{обр} \text{P}_2\text{O}_5)$$

4112 3 * 635,5 1489,5

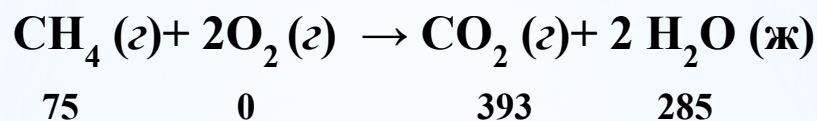
$$Q_x = 716,9 \text{ кДж/моль}$$

ВТОРОЕ СЛЕДСТВИЕ:

Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ ($\Delta H_{\text{сгор.}}$) за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакций.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{сгор.298(исх.в-в)}}^0 - \sum \Delta H_{\text{сгор.298(прод.р-ций)}}^0$$

Например:



$$\Delta H (\text{CH}_4) = (393 + 2 \cdot 285) - 75 = 890 \text{ кДж/моль}$$

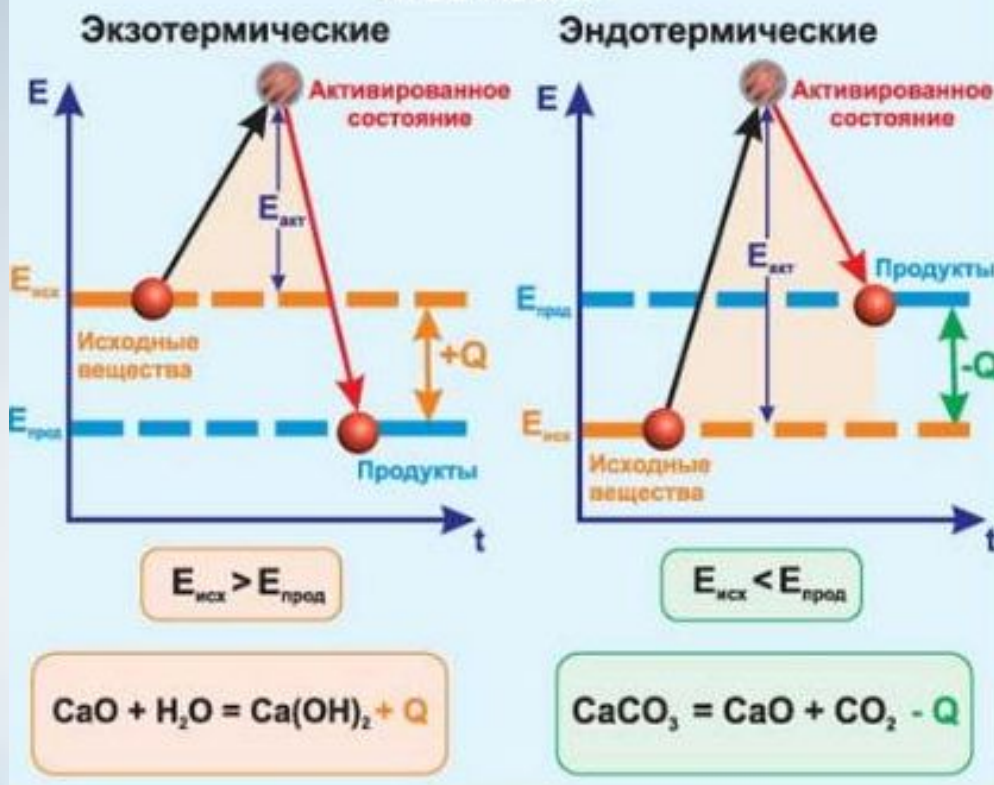
Под стандартной теплотой образования $H^0_{обр, 298}$ понимают тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ при стандартных условиях

$$T = 298^0\text{K} (25^0\text{C}) \text{ и } P = 101,3 \text{ кПа, } 1 \text{ атм., } 760 \text{ мм.рт.ст.}$$

Под стандартной теплотой сгорания $H^0_{сгор.}$ понимают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества до продуктов окисления при тех же стандартных условиях.

Значения стандартных теплот образования и сгорания для многих веществ определены и сведены в справочные таблицы. Пользуясь ими можно рассчитывать тепловые эффекты для разнообразных реакций, а так же определять энергию химических связей, фазовых переходов, теплот растворения, гидратации, сольватации.

РЕАКЦИИ



Химические реакции, протекающие с выделением теплоты называются **экзотермическими**.

При этом энтальпия уменьшается, значение ΔH отрицательно ($\Delta H < 0$).

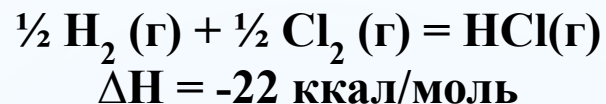
Химические реакции, протекающие с поглощением теплоты называются **эндотермическими**.

Энтальпия увеличивается $\Delta H > 0$.

В термодинамике теплота, поглощённая системой, считается положительной, а выделенная – отрицательной!



Запись химической реакции с указанием теплового эффекта называется
ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЕМ:



В термохимических уравнениях указывается агрегатное состояние веществ, а также их модификация.



Для решения вопросов о направлении химической реакции используют **второе начало термодинамики**. Основоположителем считается французский физик Карно (1840).

Он исследовал превращение теплоты в работу и сделал вывод, что **в тепловых машинах количество теплоты полученное от теплоисточника не может полностью переходить в работу, часть ее рассеивается, т.е. передается холодильнику**.

Карно вывел КПД – это отношение полезной работы к начальной. КПД тепловой машины не зависит от природы, а определяется только интервалом температур.



Формулировка химика Клаузиуса 1850 г.

Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому телу.



Формулировка Томпсона 1851 г.

Вечный двигатель второго рода, в котором теплота сообщаемая системе превращается в работу, невозможен.

Вывод:

ПРОТЕКАНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ СОПРОВОЖДАЕТСЯ РАССЕЙВАНИЕМ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ.

Для характеристики рассеянной энергии в 1865 г Роберт Клаузиус ввел понятие – **энтропия ΔS – функция состояния системы.**

$$\Delta S = Q/T \text{ (КДж/моль} \cdot \text{К)}$$

Часть теплоты идет на совершение работы, а вторая часть является обесцененной или связанной (она не превращается в работу, а рассеивается). **ΔS – величина рассеянной работы.**

Необходимо учитывать факторы, способствующие самопроизвольному течению реакции, так как частицам присуще стремление к беспорядочному хаотичному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние.

Мерой неупорядоченности или вероятности состояния служит функция – энтропия, она пропорциональна логарифму вероятности нахождения вещества в данном состоянии. Чем больше неупорядоченность системы, тем выше вероятность состояния, тем больше энтропия.



Физический смысл энтропии был дан членом Венской АН Людвигом Больцманом, который в 1872г. представил в виде уравнения второе начало термодинамики:

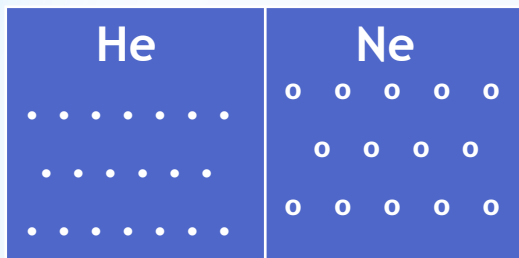
$$S = K \cdot \ln W$$

где: $K = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

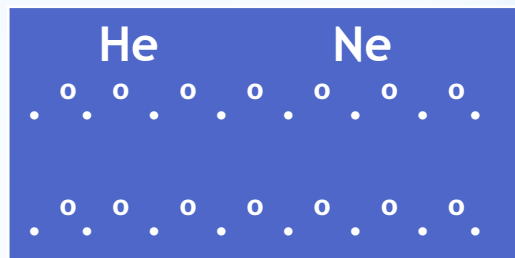
W - термодинамическая вероятность.

Термодинамическая вероятность показывает число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию.

Например, если удалить перегородку, разделяющую две изолированные системы, не изменяя внутреннюю энергию, то происходит самопроизвольное равномерное распределение молекул по всему объему системы.



W_1



W_2

В этом процессе происходит переход системы из менее вероятного состояния W_1 , когда молекулы находятся в разных частях системы, в более вероятное W_2 , где молекулы равномерно распределены по всему объему.

$$S = S_2 - S_1 = K \cdot \ln W_2 / W_1$$
$$W_2 > W_1 \rightarrow \Delta S > 0.$$

Энтропия возрастает во всех процессах, что сопровождается усилением беспорядочного движения частиц (нагревание, увеличение V , измельчение и т.д.). Энтропию вещества, отнесенную к стандартным условиям, называют стандартной энтропией (ΔS^0_{298}).

Изменение энтропии можно рассчитать, применяя 1 следствие из закона Гесса:

$$\Delta S = \sum S^0_{298 \text{ прод. р-ции}} - \sum S^0_{298 \text{ исх. в-в.}}$$

Критерием самопроизвольного протекания процесса является энергия Гиббса.

Направление химических реакций определяется одновременным действием двух факторов:

- 1) тенденцией системы перейти в состояние с наименьшей внутренней энергией и**
- 2) тенденцией к увеличению степени неупорядоченности системы.**

Истинным критерием направления процесса является определение соотношения энтальпийного и энтропийного факторов. Разность между данными величинами называется изобарно – изотермическим потенциалом или **энергией Гиббса ΔG :**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ Дж/моль (p; V - const)}$$

По изменению энергии Гиббса можно судить о возможности протекания процесса.

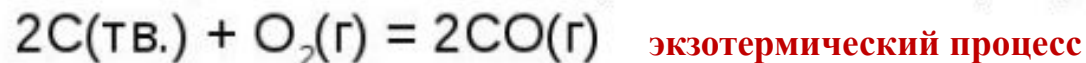
$\Delta G > 0$, то самопроизвольного протекания процесса не происходит,

$\Delta G < 0$ происходит самопроизвольный процесс,

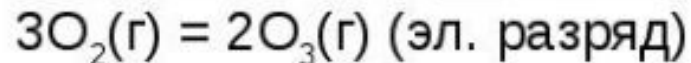
$\Delta G = 0$, наступает химическое равновесие.

Например:

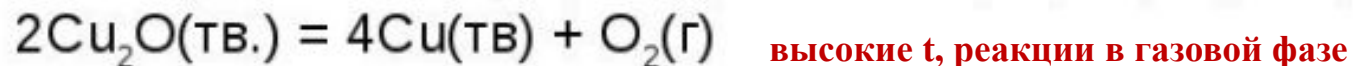
$\Delta H < 0, \Delta S > 0$ – самопроизвольный процесс.



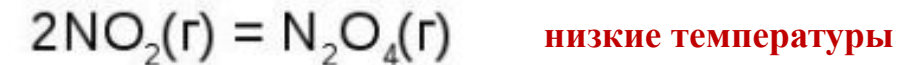
$\Delta H > 0, \Delta S < 0$ – несамопроизвольный процесс.



$\Delta H > 0, \Delta S > 0$ – процесс протекает при $|\Delta H| < |T\Delta S|$



$\Delta H < 0, \Delta S < 0$ – процесс протекает при $|\Delta H| > |T\Delta S|$



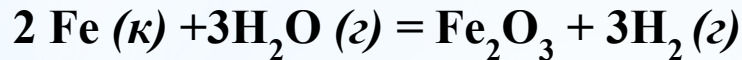
При расчетах используется стандартный изобарно–изотермический потенциал $\Delta G^0_{\text{обр.298}}$, т.е. изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль соединения из простых веществ при стандартных условиях:

$$\Delta G^0_{298} = \sum n \Delta G^0_{298 \text{ прод. р-ции.}} - \sum n \Delta G^0_{298 \text{ исх. в-в.}}$$

ПОДВЕДЁМ ИТОГ:

ТД функции состояния системы могут быть рассчитаны по общей схеме:

ТД функция (хим. реакции) = Σ ТД функции (продуктов) - Σ ТД функции (реагентов)



$H^{\circ}_{обр}$	0	-241 820	-822 200	0	Дж/моль
-------------------	---	----------	----------	---	---------

$S^{\circ}_{обр}$	27.1	-188.7	-87.4	130.5	Дж/моль·К
-------------------	------	--------	-------	-------	-----------

$$\Delta H^{\circ}(\text{хим.реакции}) = -822\,200 - (-3 \cdot 241\,820) = -96\,740 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^{\circ} = 87.4 + 130.5 - (27.1 \cdot 2 + 188.7 \cdot 3) = -141.7 \text{ кДж}$$

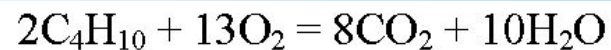
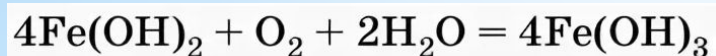
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^{\circ} = -96\,740 - 298 \cdot (-141.7) = -54.5$$

Изобарный потенциал G отрицательный, значит при 25⁰С идет процесс окисления железа

Химическая кинетика – учение о скорости химических реакций и зависимости ее от различных факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, катализаторов.

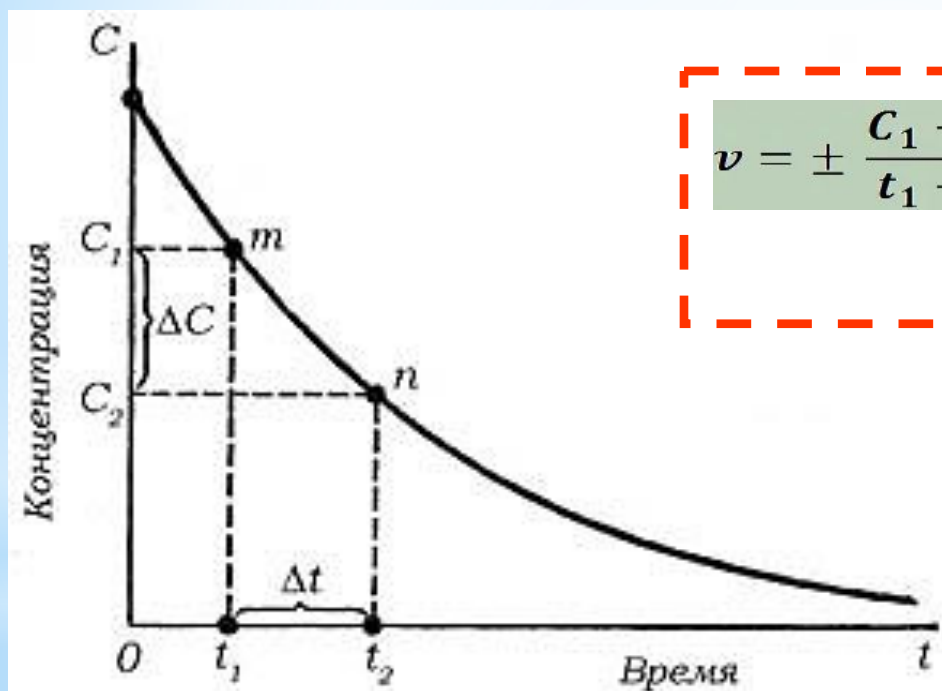
Управление химическим процессом является главной задачей химической кинетики.



Ржавление железа – реакция длящаяся годы, тогда как горение бутана в пламени горелки занимает доли секунды.

Скорость реакции – изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

За промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ концентрация реагирующих веществ уменьшается на $-\Delta C = C_1 - C_2$. Отсюда следует, что скорость реакции может быть установлена лишь для определенного промежутка времени. Откуда **средняя скорость реакции** v определяется по формуле:



$$v = \pm \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

МОЛЬ/Л·С

По реагирующему веществу

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

По продукту реакции

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Знак (+) используют, если скорость определяют по продукту, а (-) – если по исходному веществу

Т.к. скорость химической реакции все время изменяется, то в химической кинетике рассматривают только **истинную скорость реакции** v , понимая по ней скорость в данный момент времени.

Например:

$$v = \pm \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

МОЛЬ/Л·С

$$C_1 = 1 \text{ моль/л}$$
$$C_2 = 0,6 \text{ моль/л}$$
$$t_2 = 4 \text{ с}$$

$$v = (1-0,6)/4 = 0,1 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

природа реагирующих веществ

концентрация реагирующих
веществ

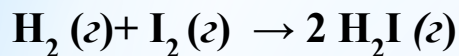
температура

площадь поверхности
соприкосновения

катализатор, ингибитор

Все реакции делятся на

Гомогенные
(реагенты находятся
в одной фазе)



Скорость гомогенной реакции определяется как изменение концентрации одного из веществ в единицу времени:

В единице V (для гомогенной)

$$v_{\text{гомоген}} = \frac{\Delta C}{\Delta t \cdot V} \left[\frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{л}} \right]$$

Гетерогенные
(реагенты находятся
в разных фазах)



Скорость гетерогенной реакции определяется как изменение количества вещества в единицу времени на единице поверхности:

На единице поверхности соприкосновения веществ S (для гетерогенной)

$$v_{\text{гетероген}} = \frac{\Delta C}{\Delta t \cdot S} \left[\frac{\text{моль}}{\text{мин} \cdot \text{см}^2} \right]$$

Основной закон химической кинетики – **ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС** (описывает влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции):

“СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ПРЯМО ПРОПОРЦИОНАЛЬНА ПРОИЗВЕДЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ ВОЗВЕДЁННЫХ В СТЕПЕНЬ, РАВНУЮ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТАМ”



$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

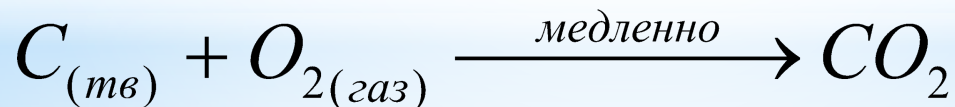
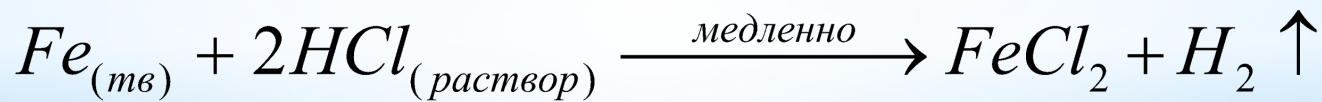
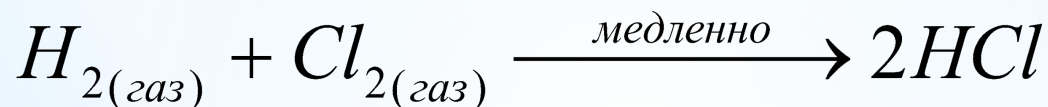
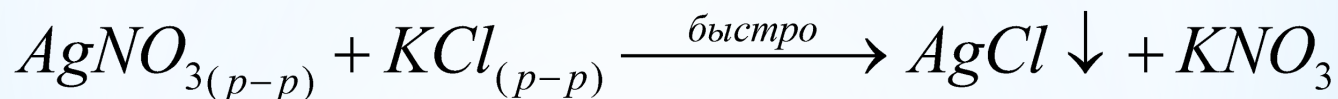
Кинетическое уравнение
реакции

где k – константа скорости химической реакции; зависит от температуры, природы реагирующих веществ, но не зависит от концентрации;

k равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ 1 моль/л.

Природу реагирующих веществ учитывает константа скорости реакции k

Реакции между молекулами протекают обычно медленно, между ионами и радикалами – быстро:



Влияние температуры

Зависимость скорости реакции от температуры описывается правилом **ВАНТ-ГОФФА**

“При повышении температуры на 10°C скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза”

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Где v_{t_2} – скорость химической реакции при температуре на 10°C выше, чем начальная скорость v_{t_1}

γ – коэффициент Вант–Гоффа (температурный коэффициент реакции, $\gamma = 2-4$)

t_2 – температура на 10°C выше, чем начальная температура t_1

Например При $\gamma = 2$ и повышении температуры на 100°C , то скорость реакции увеличится в 1024 раза:

Скорость реакции обратно пропорциональна времени протекания реакции.

$$\frac{\tau_{t_2}}{\tau_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Некая реакция при $t = 20^\circ\text{C}$ заканчивается за 60 минут. При $t = 40^\circ\text{C}$ заканчивается за 15 минут

а) При какой t реакция закончится за 3,75 минут.

б) За какое время реакция закончится при 80°C ?

$$\frac{\tau_{t_2}}{\tau_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

$$\frac{60 \text{ мин}}{15 \text{ мин}} = \gamma^{\frac{40^\circ - 20^\circ}{10}} \quad \frac{60}{15} = \gamma^{\frac{20}{10}} \quad \gamma^2$$

$$\text{а) } \frac{60}{3,75} = \gamma^{\frac{t_3 - 20}{10}} \quad 16 = \gamma^{\frac{t_3 - 20}{10}}$$

$$16 = 2^4 \quad 2^4 = 2^{\frac{t_3 - 20}{10}} \quad \frac{t_3 - 20}{10} = 4$$

$$t_3 - 20 = 40 \quad t_3 = 60^\circ\text{C}$$

$$\text{б) } \frac{60}{\tau_4} = 2^6 \quad \frac{60}{\tau_4} = 64$$

$$\tau_4 = \frac{60}{64} = \frac{15}{16} = 0,9375 \text{ мин}$$

Правило Вант-Гоффа, справедливо только для узкого интервала температур. Точная зависимость константы скорости от температуры выражается **уравнением Аррениуса**:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k – константа скорости реакции;

A – константа, не зависящая от температуры;

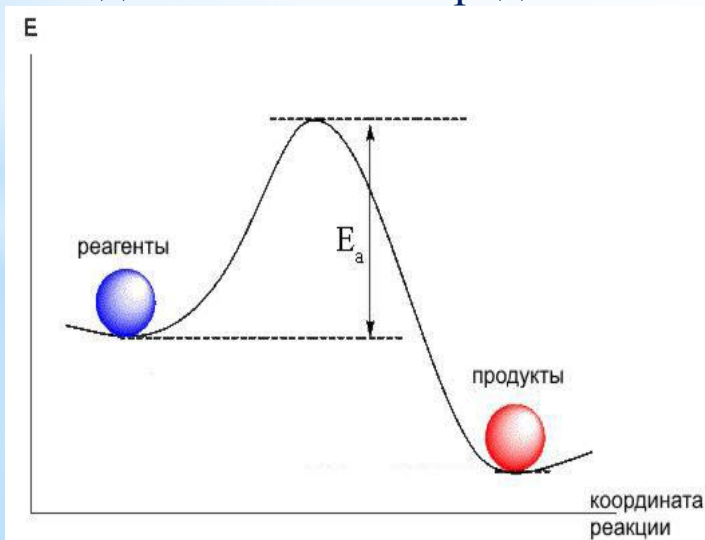
R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/К моль);

e – основание натурального логарифма ($e = 2,72$);

T – абсолютная температура;

E_a – энергия активации реакции

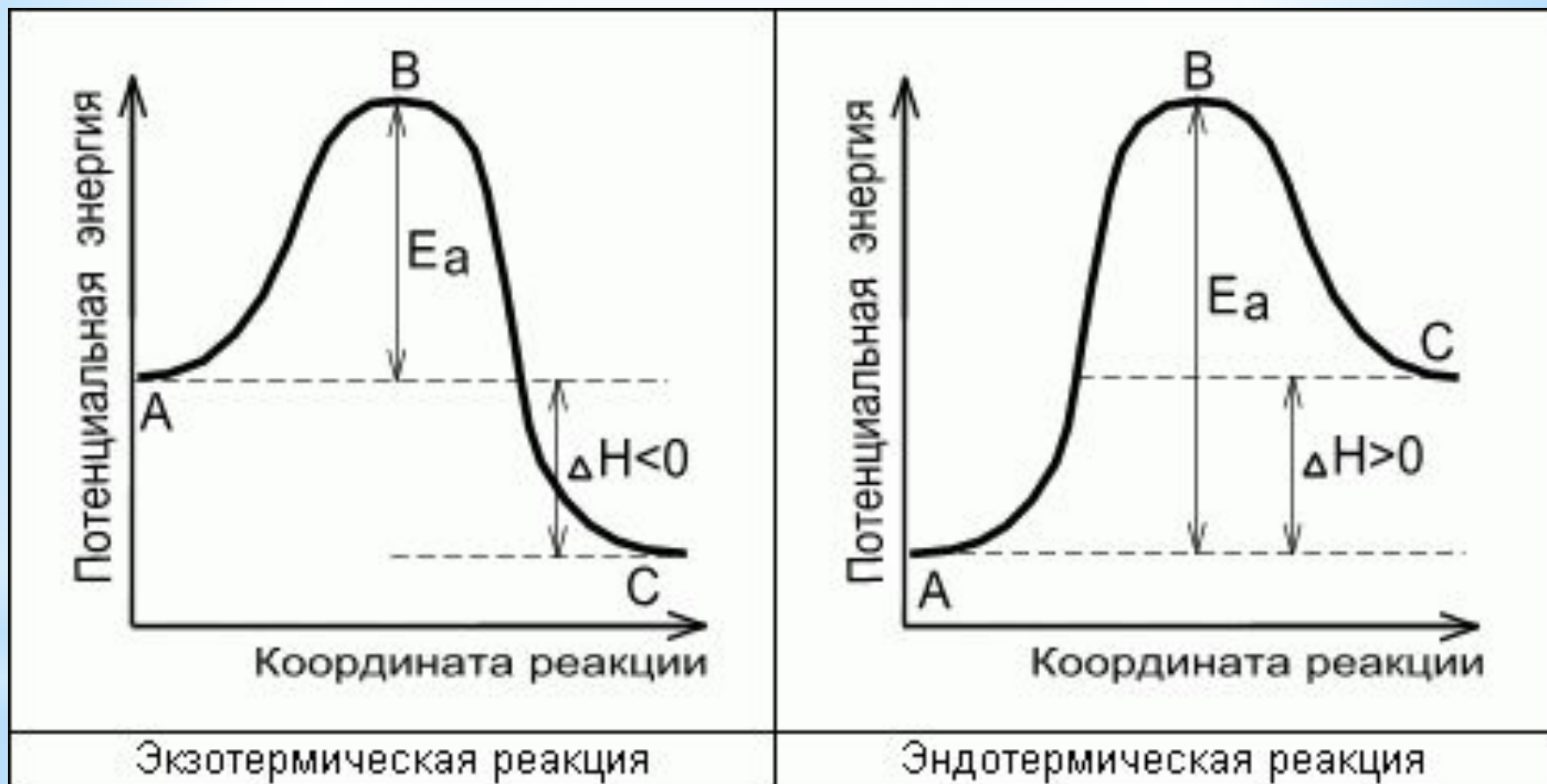
Энергия активации (E_a) – это та дополнительная энергия, которую нужно передать системе для начала химической реакции. Для различных реакций E_a находится обычно в пределах от 10 до 100 кДж/моль.



E_a определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием

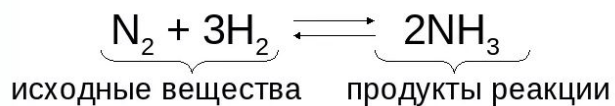
Чем выше энергетический барьер тем сильнее растёт скорость реакции с повышением температуры.

Энергетические диаграммы реакций

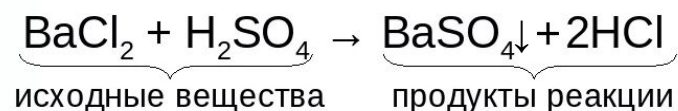


Реакции делятся на

Обратимые
(одновременно протекают
в 2-х противоположных
направлениях)

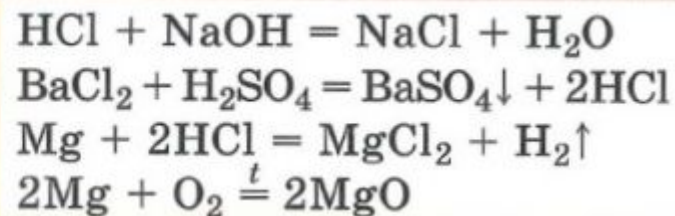


Необратимые
(протекают только в одном
направлении)



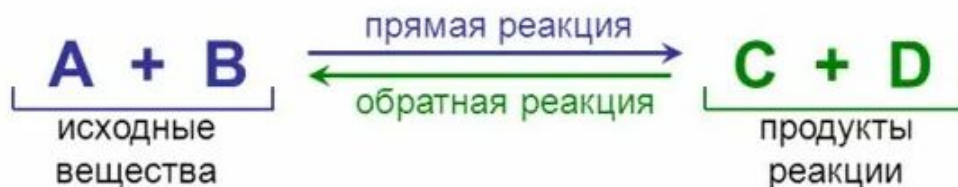
Признаки необратимой реакции

Образуются малодиссоциирующие соединения
Образуется осадок
Образуется газ
Выделяется большое количество энергии



Химическое равновесие

Схема **обратимой** химической реакции:



Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется **химическим равновесием**.

$$\begin{array}{ccc} \rightarrow & & \rightarrow \\ v_1 & = & v_2 \end{array}$$

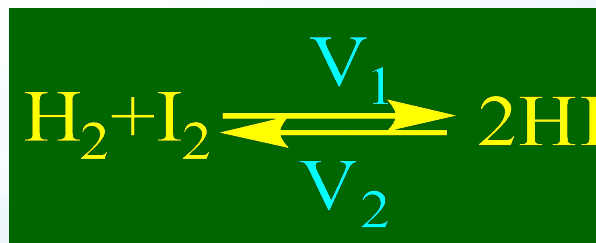
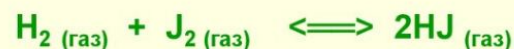
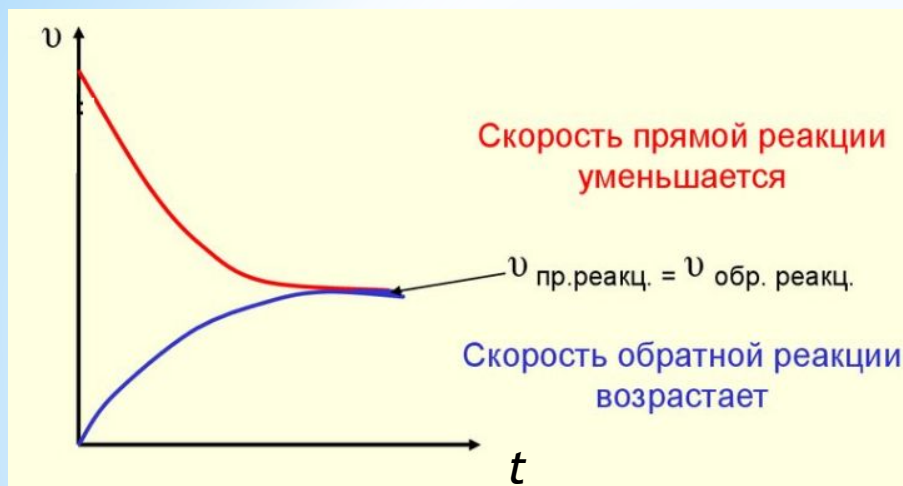


СХЕМА МЕХАНИЗМА УСТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ



$$v_{\text{прямой реакции}} = K_{\text{прямой реакции}} \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{J}_2)$$

$$v_{\text{обратной реакции}} = K_{\text{обратной реакции}} \cdot c(\text{HJ})^2$$

$$K_{\text{прямой реакции}} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2] = K_{\text{обратной реакции}} \cdot [\text{HJ}]^2$$

$$K = \frac{k_{\text{пр.реакц.}}}{k_{\text{обр.реакц.}}} = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2]}$$

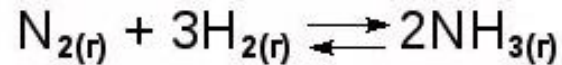
Состояние химического равновесия характеризуется постоянной величиной для данных условий – K равновесия.

Константа равновесия равна отношению концентрации продукта реакции к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов.

$K_{\text{р}}$ не зависит от концентрации веществ. Зависит от природы и температуры.

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЙ В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

■ Гомогенная система



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2} = \frac{K_c}{R^2 T^2}$$

■ Гетерогенная система



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

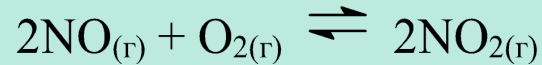
$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

Концентрации твердых веществ считают неизменными и в выражение K_p не включают.

K_c и K_p – константа химического равновесия реакции

Примеры решения задач

Вычислите равновесные концентрации $[NO]$ и $[O_2]$ и константу равновесия реакции



если исходные концентрации NO и O_2 составляют по $0,08$ моль/л, а равновесная концентрация $[NO_2]$ равна $0,06$ моль/л.

Решение. Согласно уравнению реакции на образование $0,06$ моль NO_2 расходуется $0,06$ моль NO и $0,03$ моль O_2 , следовательно, их равновесные концентрации равны:

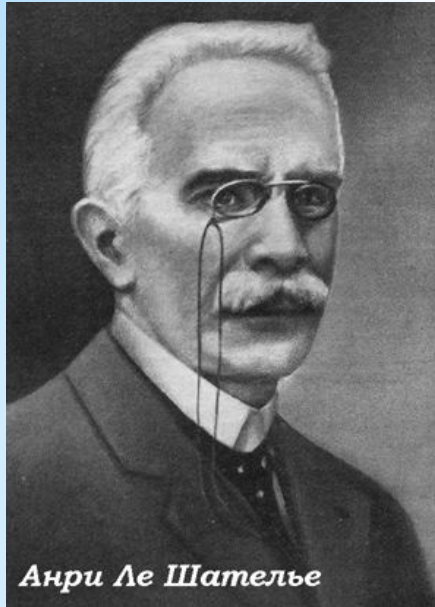
$$[NO] = 0,08 - 0,06 = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$[O_2] = 0,08 - 0,03 = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Подставим эти значения в выражение константы равновесия, получим:

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]} = \frac{(0,06)^2}{(0,02)^2 \cdot 0,05} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ



**(Принцип Ле
Шателье)**

Занимался исследованием процессов воспламенения, горения, взрывов и детонации. Нашел условия синтеза аммиака (1901), рудничного газа.

В 1884 году сформулировал общий закон смещения химического равновесия.

ЕСЛИ НА СИСТЕМУ, НАХОДЯЩУЮСЯ В СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИЯ ОКАЗАТЬ КАКОЕ-ЛИБО ВНЕШНЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ, ТО РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ СМЕСТИТЬСЯ В СТОРОНУ ПРОТИВОПОЛОЖНУЮ ОКАЗАННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ.

Увеличение **концентрации исходных веществ** смещает равновесие в сторону увеличения концентрации продуктов реакции. И наоборот.


Влияние температуры: увеличение температуры смещает равновесие в сторону того процесса, который сопровождается поглощением тепла.

Увеличение давления смещает равновесие в сторону уменьшения объема системы.

Концентрация C



Увеличение $[N_2 \text{ и } H_2]$
 $V_{пр} > V_{обр} \rightarrow$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$$


N_2



Увеличение $[NH_3]$
 $\leftarrow V_{пр} < V_{обр}$

Температура T

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$$

$+Q$ — экзотермический процесс




$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2 - Q$$

$-Q$ — эндотермический процесс


При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса

Давление P





Увеличение давления



Уменьшение объема
 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$
 Увеличение объема
 1 объем 3 объема 2 объема


Уменьшение давления



— N_2



— H_2



— NH_3

Повышение давления (P) смещает равновесие в сторону процесса, протекающего с уменьшением объема и числа молекул

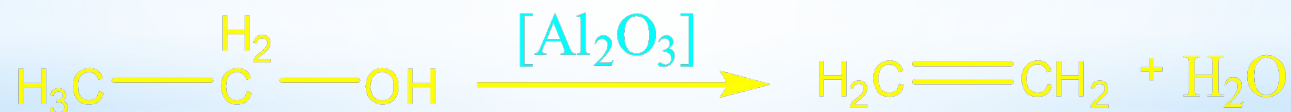
*Каталитические реакции

Катализ – процесс изменения скорости химической реакции за счет введения в реакцию веществ, не входящих в состав продуктов реакции

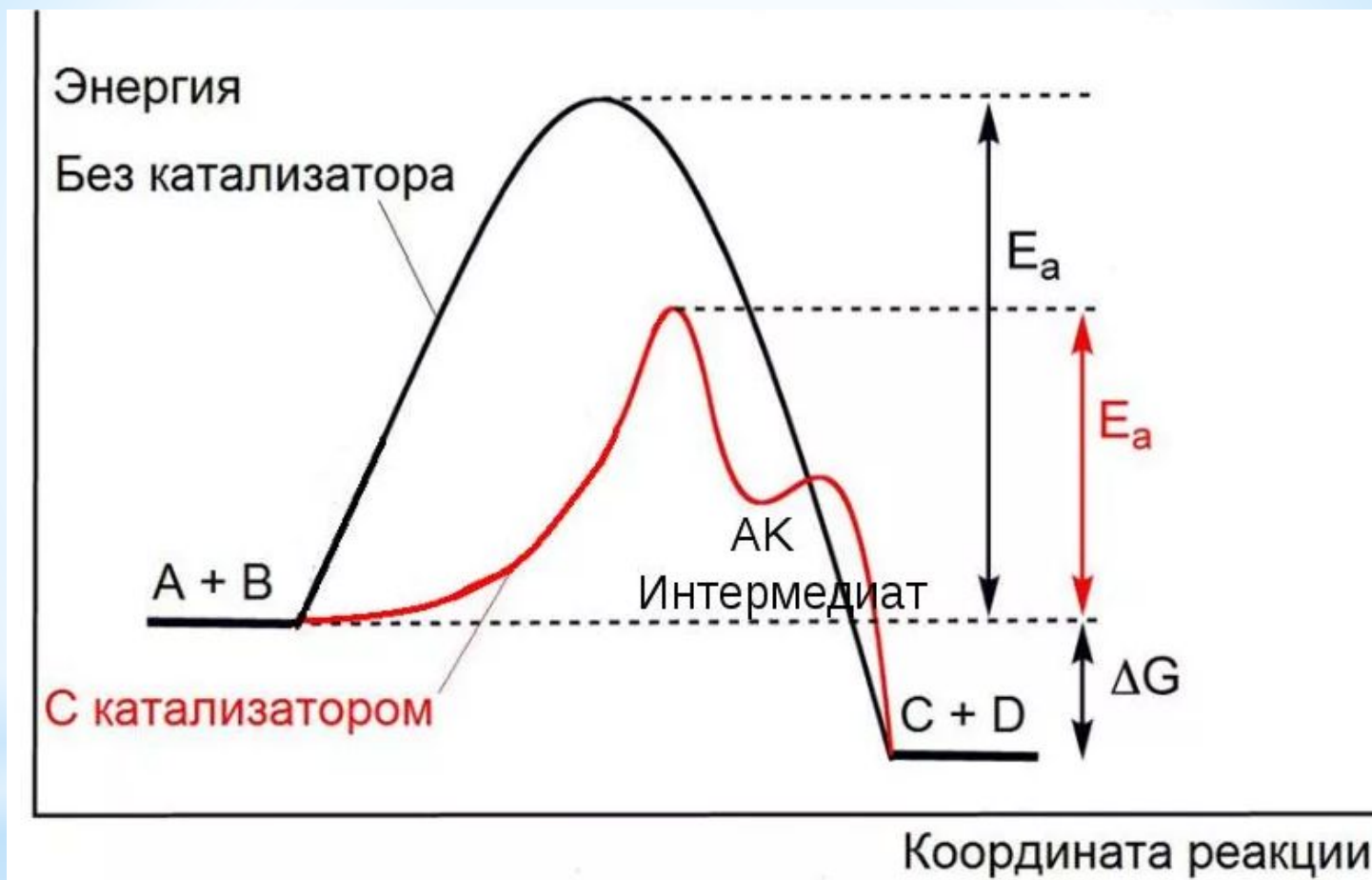
Реакции, проходящие с участием катализаторов называют **каталитическими**.

Катализатор это вещество, которое изменяет скорость химической реакции, но само при этом не расходуется.

Катализ обладает специфичностью:



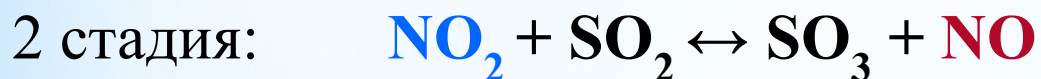
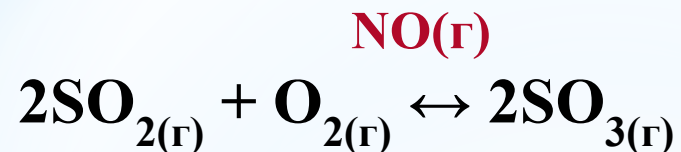
Катализ с точки зрения энергии



Реакция ускоряется благодаря снижению E_a

* ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИ

катализатор
и реагент
образуют
одну фазу



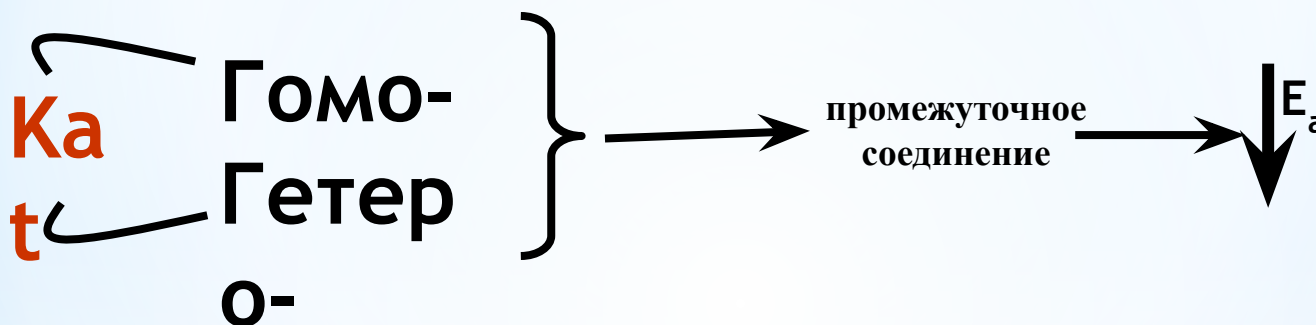
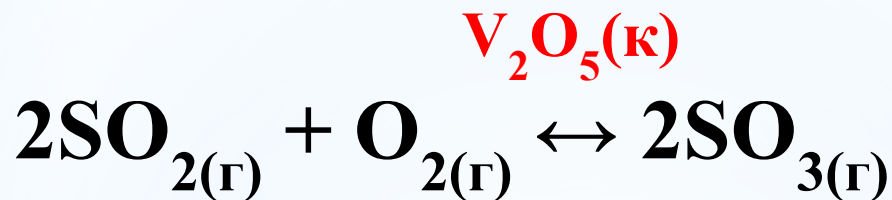
NO_2 – промежуточное соединение

Скорость химической реакции пропорциональна концентрации катализатора

Явление гомогенного катализа объясняется теорией образования промежуточных соединений, согласно которой в присутствии катализатора реакция протекает с его участием в несколько стадий.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

катализатор
и реагент
находятся
в разных фазах



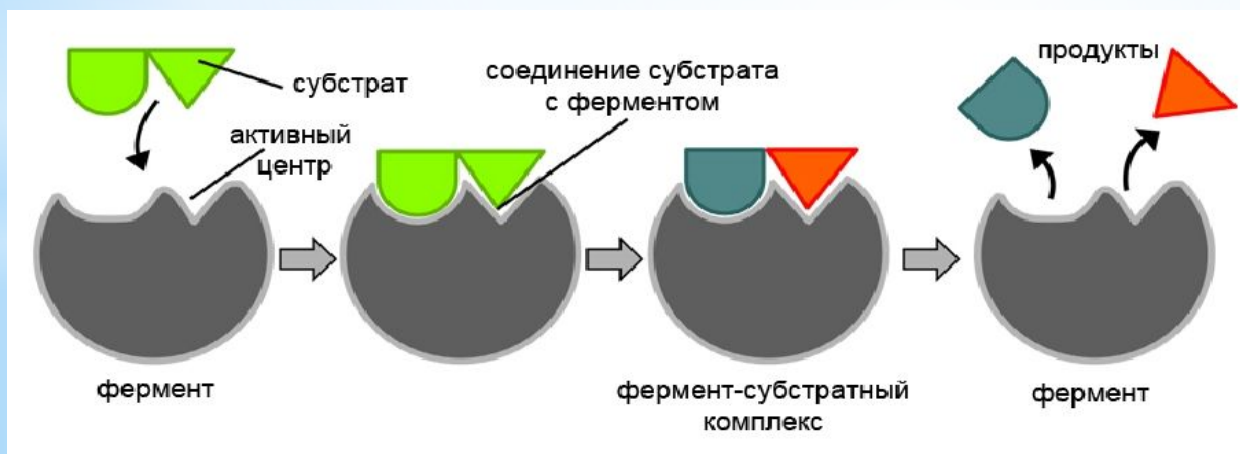
Механизм гетерогенного катализа заключается в адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора (активных местах). Увеличение поверхностной концентрации приводит к увеличению скорости реакции.

* БИОКАТАЛИЗ

Ферментативные реакции – пример каталитических процессов



1. Присоединение субстрата (S) к ферменту (E) с образованием фермент-субстратного комплекса (E-S).
2. Преобразование фермент-субстратного комплекса в один или несколько переходных комплексов (E-X) за одну или несколько стадий.
3. Превращение переходного комплекса в комплекс фермент-продукт (E-P).
4. Отделение конечных продуктов от фермента.



ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА:

1. Высокая каталитическая активность ферментов (в сотни раз активнее неорганических катализаторов).
2. Биокатализаторы в отличие от неорганических катализаторов имеют высокую специфичность (один фермент, как правило, катализирует одну биохимическую реакцию).
3. Необходимость создания специальных условий (даже небольшое изменение рН и температуры приводит к изменению каталитических свойств ферментов).

Спасибо за внимание